



特 許 願 (17)

昭和 48 年 4 月 26 日

特許庁長官殿

1 発明の名称

ナリナリナリ
鉛蓄電池

2 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名

川 瀬 孝 成

(ほか2名)

3 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

名 称 (582) 松下電器産業株式会社

代 表 者 松 下 正 治

4 代理人

〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか1名)

(連絡先 電話(04)453-3111 特許部5室)

5 添付書類の目録

(1) 明 細 書

(2) 図 面

(3) 委 任 状

(4) 願 許 副 本

1 通

1 通

1 通

1 通

明 細 書

1. 発明の名称

鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

1.0~2.0重量部のアンタモンと、0.5~1.0重量部の炭素を含み炭素が過半数を占める三元合金製陽極格子と、0.06~0.1重量部のカルシウムを含み炭素が過半数を占める二元合金製陰極格子と、平均孔径が1~3μmのセパレータとを備えたことを特徴とする鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉛蓄電池、特に予め電解液に電解液を注入した即用式蓄電池における陽極格子とセパレータの改良に関するものである。

従来、鉛蓄電池における陽極格子は鉛を主成分とし、これに重量部以上のアンタモン、0.4重量部以下の炭素を含有させたものが主に用いられていた。アンタモンは格子に機械的強度をもたせる上で不可欠のものであるが、自己放電を抑制する効果は乏しい。炭素は格子の酸化を促進する欠点があった。

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-12537

④ 公開日 昭50.(1975) 2. 8

② 特願昭 48-47886

② 出願日 昭48.(1973) 4. 26

審査請求

有

(全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6356 51

6356 51

57 C122

57 C13

従ってアンタモンの含有量を極力少なくして自己放電を減少せしめるとともにアンタモンの含有量の減少によって生ずる強度不足を炭素を含有させることと補っていたが、アンタモンが含有されている場合には自己放電をなくして、しかもベースと炭化物質を充填しうる強度を格子にもたせることは困難である。

一方、鉛-カルシウムの二元合金からなる格子は、鉛-アンタモン系合金に比べて自己放電が少なく耐蝕性の点においても優れているが、カルシウムが活性のため酸化され易く、格子とするための製造性が悪いとともに寿命が短いため、特殊な用途を除いて自動即用型蓄電池の陽極格子としては実用化されておられないのが現状である。

前記した鉛-アンタモン系合金は電極の充放電中においてアンタモンが電解液中に溶出して陽極表面に析出し局部電流を構成して自己放電を増大するとともに、アンタモンが過剰に水素過電圧が低いため水素を発生して過放電状態となるため時々補足充電と、減少した電解液を補うた

の圧縮（破壊）とが原因であった。

本発明は、陽極格子をこれまで比べてアンタモンの含有量が1.0〜3.0重量多と少なくかつ0.5〜1.0重量多の炭素を添加して機械的強度の不足を補ってペースト状固物質を塗着するに足るだけの剛性をもたせるとともに、陰極格子を0.05〜0.1重量多カルシウムを含有した鉛-ワルツウムの二元合金で形成し、充放電に伴って電解液中に溶出し、陰極表面に析出するアンタモンを孔径の小さなセレーナで捕捉して自己放電を低減することを目的としたものである。

以下、本発明の実施例を説明する。

まず陽極格子であるが、これは自己放電が少ないこと、耐蝕性がよいことを考慮して鉛-カルシウムの二元合金で形成した。鉛に含有せしめるカルシウム量は炭素の総量0.05重量多よりも少量であると格子としての機械的強度が不足してペースト状固物質の充満が円滑に行なえなかった。一方カルシウム含有量が0.1重量多を超過すると強度は高まる反面充放電サイクル中における腐蝕が進行

し、合金組成と格子のたわみ強度を検討したところ、第1図のような結果が得られた。尚たわみ試験は、格子を両端支持して中央に200gの負荷を加えて格子のたわみ量を測定した。

第1図から高アンタモン、高炭素のものゝたわみ量は少なく格子としては良好であり、低アンタモンになるに従って軟弱化し、ペースト状固物質を塗着するに足る強度をもたせることはできないことが現れる。そして炭素の格子としてペースト状固物質が塗着でき得る作業限界はたわみ量が2.5mm以下であるので、アンタモンの量を定例値すれば炭素の添加量は0.5〜1.0重量多が、格子強度の上からよいと思われる。

又、このようなアンタモンと炭素を含有した陽極格子の寿命サイクルは第2図に示す如くで炭素量が0.5〜1.0重量多と多ければ、低アンタモン組成すなわち1.0〜3.0重量多の範囲で長寿命が期待できることが現れる。

さらに、アンタモンと炭素の含有比率を定めた以下の例の鉛-アンタモン-炭素の三元合金調剤

して寿命を確かめる不利があった。従って格子としての機械的強度および腐蝕の状態からカルシウムの鉛に対する含有量は0.05〜0.1重量多とした。尚鉛-カルシウム合金を陽極格子に用いることは腐蝕が極めて大きく不適であることは勿論である。

次に陽極格子であるが、これは自己放電を考慮すると低アンタモン合金、好ましくはアンタモンをほとんど含有しないものがよいが、機械的強度が不足し、使用に耐えない。そこで本発明では鉛中に含有せしめるアンタモンの量を1.0〜3.0重量多とこれまでよりも少量とし、アンタモンの減少による機械的強度の不足を炭素の添加によって補った鉛-アンタモン-炭素の三元合金を使用した。尚アンタモンは炭素の格子を形成する上から1重量多よりも少ない場合には強度不足を生じ炭素によって強度を補おうとすると炭素の含有量を大幅に増加させることになって脆さを生じ使用できなくなる。

この鉛-アンタモン-炭素の三元合金から1.2V、3.5 Ahの蓄電池用の厚さ1.3mmの陽極格子を形成

陽極格子を対極である陰極格子に0.5重量多のカルシウムを含有した鉛-カルシウムの二元合金調剤のものを使用し55000km実車走行後における電池使用末期におけるガス発生量を調べたところ第3図の通りであった。

記号	アンタモン含有量(重量多)	炭素含有量(重量多)
イ	1.0	0.5
ロ	2.0	0.5
ハ	3.0	0.5
ニ	4.0	0.5
ホ	5.0	0.5
ヘ	6.0	0.5
ト	2.0	0.2
チ	6.0	0.2

第3図から明らかをように高アンタモン低炭素の組成に比べ、0.5重量多の炭素を含有したイ、ロ、ハは充電・放電の低い時点においてもガス発生量が非常に良好である。

これらの結果を総合して検討するに陽極格子

形成する時—アンタモン—炭素の三元合金としては、機械的強度、寿命特徴、ガス発生量の三点を満足するものとしてはアンタモン 1.0-3.0 重量部、炭素 0.5-1.0 重量部、炭素が殆どからなるものが好適であった。

しかし、これら三要素を満足してもアンタモンを含有しているかぎり、充放電に伴って陽極格子から陽極表面にアンタモンが移行析出して自己放電を生ずることは避けられない。

このアンタモンの陽極表面への析出を阻止するには、陽極面に介在するセパレータの孔径を小さくして水分子を介して移動するようなアンタモンイオンを捕捉せるとよい。本発明者らはセパレータの平均孔径とガス発生量との関係を 12V, 3.6Ah の蓄電池につき、15.6V で定電圧充電した場合の充電末期における単セル当りのガス発生量を比較してみた。尚試料としては製造後未使用のもの a、50 サイクル充放電した後のもの b、200 サイクル後のもの c、300 サイクル後のもの d、の 4 種類を用意した。いずれの試料においてもセ

パレータの平均孔径は 1-8 μ 程度のものでガス発生量も少なく良好である。これはアンタモンイオンの移動がセパレータの微細孔によって増大抑制されるものと推測される。尚セパレータの孔径を 1 μ よりも更に小さい微小のものとするともセパレータの電気抵抗が高まって却って不利となる。

又、通常用いられているような平均孔径 20-30 μ のセパレータでは電気抵抗となることはたがいが、アンタモンの捕捉もできなく自己放電の防止には何ら効果がなかった。

しかし前述したようにアンタモンを 1.0-3.0 重量部、炭素を 0.5-1.0 重量部含む時—アンタモン—炭素の三元合金からなる陽極格子と、カルシウム 0.05-0.1 重量部含む鉛—カルシウムの二元合金からなる陰極格子と平均孔径 1-8 μ のセパレータとを併用すれば、電解液に溶解したアンタモンがセパレータで捕捉され陽極表面への析出が減少、遊離されるために自己放電は減少させることができる。

従って、これまでのように電解液を電槽内に注

入せずに封鎖に密閉等が必要はなく、電板とともに電解液を電槽内に投入しておいても自己放電は極めて微かで、補充電することなく使用することが出来る。又、ガス発生量が少ないため使用末期まで補液を施さずことなく使用することが出来る利点もある。

本発明の効果を顕著するたため、時、陰極格子内に 0.0 重量部のアンタモンと 0.3 重量部の炭素を含有させ炭素を殆どとした時—アンタモン—炭素の三元合金を用いて形成し、セパレータとして平均孔径 20-30 μ のセパレータを用いて、従来の電池 1 と、陽極格子を 2.5 重量部のアンタモン 0.5 重量部の炭素を含有させ炭素を殆どとしたもので形成し、陰極格子を 0.05 重量部のカルシウムを含有させ炭素を殆どとしたもので形成し、さらにセパレータとして平均孔径 20-30 μ のセパレータを用いたもの目と、目の陽極格子および陰極格子と平均孔径 1-8 μ のセパレータを用いたもの目とにつき、55000 km 往復走行後における 10 個の蓄電池の平均減重量 A、電極で放電した

場合の 1 日当りの自己放電量 B 及び 55000 km 走行後において 3.6 A で充電した時の充電末期電圧 C とを調べたところ次表通りであった。

蓄電池	I	II	III
A	834mI/個	275mI/個	197mI/個
B	1.05	0.35	0.15
C	15.8V	15.6V	15.7V

この結果からも本発明の鉛蓄電池の性能が優れていることが明らかである。

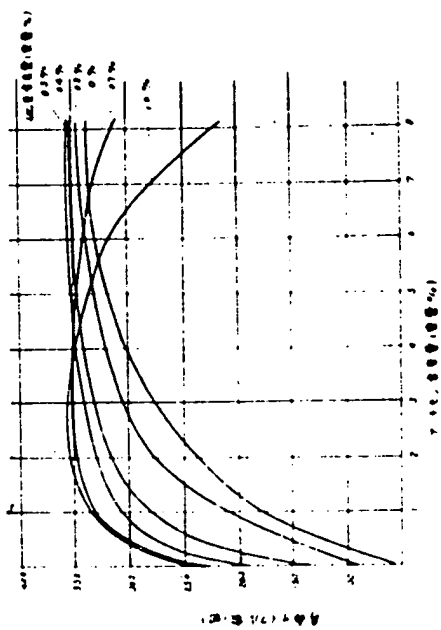
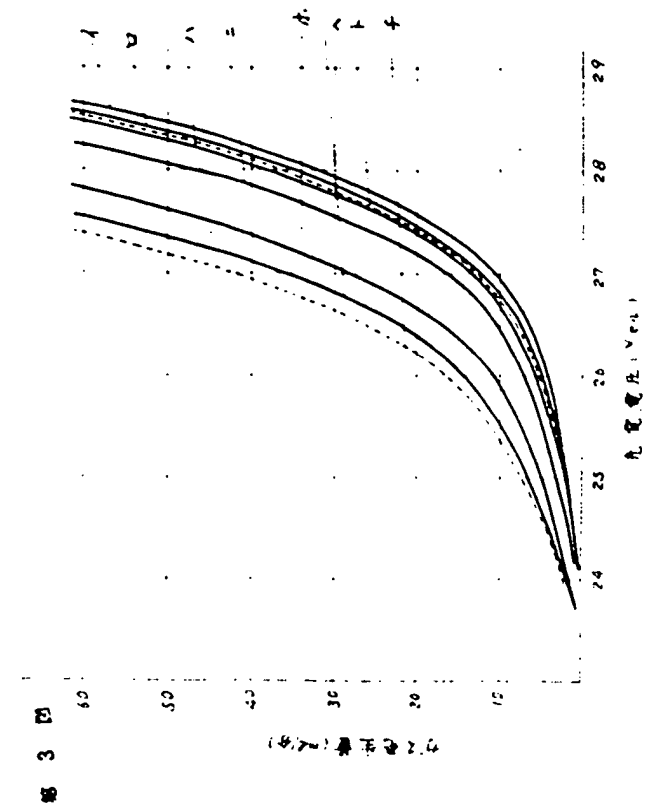
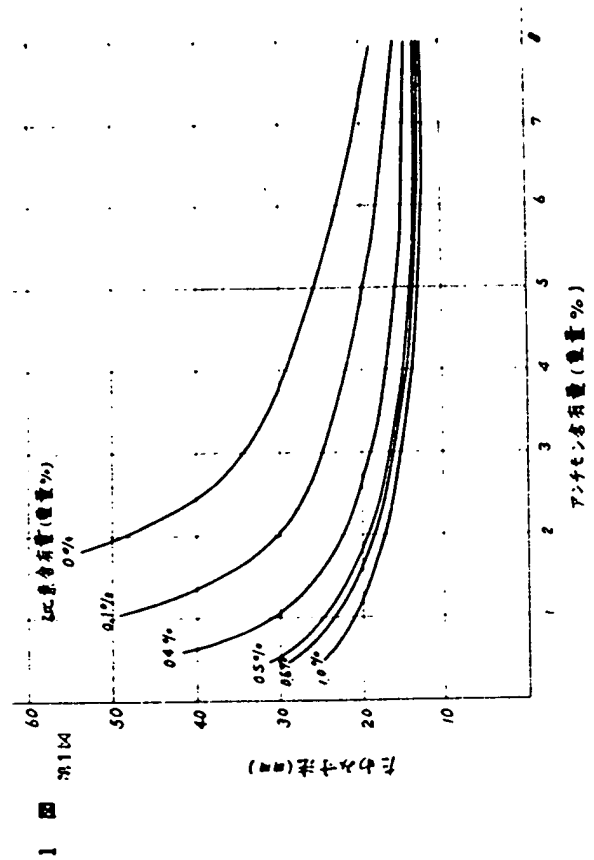
4. 図面の簡単な説明

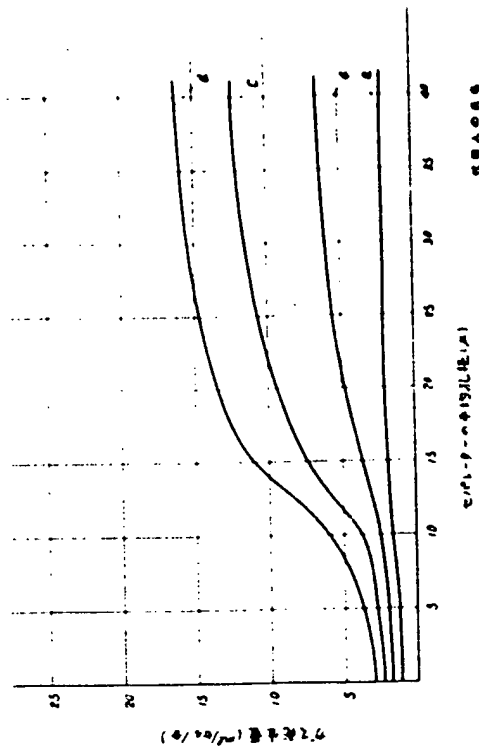
図 1 図は本発明鉛蓄電池に用いた各材料のアンタモンと炭素の含有状態と大々の関係を示す特性図、図 2 図は同じくアンタモンと炭素の含有状態と寿命サイクル数との関係を示す特性図、図 3 図は同じく陽極格子の充電末期におけるアンタモンと炭素の含有量とガス発生量との関係を示す特性図、図 4 図はセパレータの平均孔径とガス発

11月50-12537'0

電圧との関係を示す特性図である。

代理人の氏名 神田士 中 堀 敏 秀 氏から





6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 田 辺 正 三
住所 同 所
氏名 中 尾 敏 男

(2) 代理人

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 (6152) 弁理士 栗 野 重 孝

手続補正書

昭和 48 年 7 月 11 日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 48 年 特 許 願 第 47880 号

2 発明の名称

鉛蓄電池

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 松 下 正 治

4 代 理 人

〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(連絡先 電話(06)453-3111 特許部第4号)

6. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁第3行目から第7行目にかけて記載した「をなくして、しかも……ことは困難である。」を「をなくすことは困難である。」と訂正します。
- (2) 同第3頁第7行目の「ワルシウム」を「カルシウム」と訂正します。
- (3) 同第3頁第8行目の「とせること」を「せぬこと」と訂正します。
- (4) 同第3頁第10行目の「少、通電するため」を「少するため」と訂正します。

6 補正の対象

明細書の発明の詳述を説明の欄

